1AP20R0001011110 201122 2006

WO 2005/033351

1

Schutz von metallischen Oberflächen gegen thermisch beeinflusste Faltenbildung (Rumpling)

Die Erfindung betrifft ein metallisches Bauteil mit einem keramischen Überzug und ein Verfahren zur Herstellung dieses Überzugs sowie die Verwendung dieses Überzugs zum Schutz von metallischen Oberflächen gegen thermisch beeinflusste Faltenbildung (Rumpling).

Metalloberflächen, die hohen thermischen und mechanischen Wechsellasten ausgesetzt sind, können eine Faltenbildung (Rumpling) der Oberfläche zeigen. Das wird beispielsweise an den Oberflächen von Gasturbinenschaufeln, die mit einer metallischen Oxidationsschutzschicht versehen sind, beobachtet. Die Faltenbildung ist eine Aufrauung der Oberfläche und kann zu einer Verminderung der Effektivität und der Lebensdauer der Komponente führen. Speziell im Fall der metallischen Oxidationsschutzschicht auf Gasturbinenschaufeln hat die Aufrauung folgende negative Auswirkungen:

- der aerodynamische Wirkungsgrad wird vermindert,
- von den Rauhigkeitstälern gehen Risse aus, die in das Schaufelmaterial weiterlaufen und zum Versagen führen können,
- durch die Aufrauung wird die Oberfläche der Schutzschicht vergrößert,
  wodurch die Oxidation des Schutzschichtmaterials beschleunigt und die
  Schutzfunktion frühzeitig erschöpft wird.

Wesentliche Ursache für die Aufrauung von metallischen Oberflächen unter Betriebsbedingungen sind mechanische Instabilitäten der oberflächennahen Bereiche durch Druckspannungen parallel zur Oberfläche. Die Oberfläche wird bei Überschreiten der Fließspannung plastisch verformt, wobei sich diese plastischen Verformungen bei zyklischer Beanspruchung akkumulieren. Hohe Druckspannungen in oberflächennahen Bereichen werden z.B. durch Temperaturunterschiede zwischen Außen- und Innenwand innengekühlter Komponenten erzeugt.

Bisher wurde versucht, bei metallischen Schutzschichten für Gasturbinenschaufeln durch Modifikationen der chemischen Zusammensetzung eine Verminderung bzw. zeitliche Verzögerung des Rumpling zu erreichen. Die chemische Zusammensetzung der metallischen Oxidationsschutzschicht wird dahingehend verändert, dass bei hohen Temperaturen eine hohe Kriechbeständigkeit erreicht wird und auf der anderen Seite bei niedrigen Temperaturen eine hinreichende Duktilität erhalten bleibt, um die Rissentstehung ausgehend von der Schutzschichtoberfläche zu begrenzen. Patente: [US-Patent 5,958,204; Creech, et al., 28<sup>th</sup> September 1999, Enhancement of coating uniformity by alumina doping], [US-Patent 6,153,313; Rigney, et al., 28<sup>th</sup> November 2000, Nickel aluminide coating and coating systems formed therewith], [US-Patent 5,277,936; Olson et al., 11<sup>th</sup> January 1994, Oxide containing MCrAlY-type overlay coatings].

Ferner ist es bekannt, metallische Werkstücke mit dicken keramischen Schichten zum Zweck der Wärmedämmung in thermisch sehr hoch belasteten Teilen von Triebwerken, Motoren und Gasturbinen zur Stromerzeugung zu versehen. Die Wärmedämmschichten auf Turbinenschaufeln von Triebwerken haben üblicherweise eine Dicke von mindestens 100 µm bis 200 µm. Bei anderen Anwendungsgebieten ist die Dicke noch größer. Sie kann bis zu mehreren Millimetern betragen. Als Nebeneffekt verhindern dicke keramische Wärmedämmschichten die thermisch beeinflusste Faltenbildung. Es gibt Fälle, in denen sich die Aufbringung von Wärmedämmschichten auf metallischen Oberflächen verbietet, beispielswei-

se weil sie die Wärmeabfuhr von den Oberflächen behindern oder durch zusätzliche Masse und/oder geometrische Veränderungen die Bauteilfunktion beeinträchtigen.

DE 40 28 173 A1 beschreibt ein Schichtensystem zur thermischen Isolierung aus Yttrium-stabilisiertem Zirkoniumoxid mit einer Schichtdicke von etwa 25,4 bis etwa 508  $\mu m$ .

EP 1 111 085 A1 beschreibt ein Schichtensystem zur thermischen Isolierung mit einer Gesamtschichtdicke von 0,05 bis 5000  $\mu m$ , wobei mindestens eine der Schichten auch aus stabilisiertem Zirkoniumoxid bestehen kann.

WO 01/23642 A2 beschreibt ein Schichtensystem zur thermischen Isolierung aus verschiedenen Oxiden hauptsächlich von Seltenerden mit einer Schichtdicke von 50 bis 500  $\mu m$ .

US 4,405,660 beschreibt in Beispiel 1 ein Schichtensystem zur thermischen Isolierung aus Yttrium-stabilisiertem Zirkoniumoxid mit einer Schichtdicke von etwa  $127~\mu m$ .

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, einen Gegenstand mit einem keramischen Überzug, ein Verfahren sowie die Verwendung des Überzuges zum Schutz von hoch beanspruchten metallischen Oberflächen gegen thermisch beeinflusste Faltenbildung (Rumpling) bereitzustellen.

Das erfindungsgemäße metallische Bauteil wird durch den Patentanspruch 1 bezeichnet. Hiernach wird die Oberfläche mit einem dünnen keramischen Überzug in einer Dicke von weniger als 50 µm versehen.

Die Erfindung betrifft also ein metallisches Bauteil zur Verwendung unter thermischen und mechanischen Belastungen, die zur Gefahr einer thermisch beeinflussten Faltenbildung (Rumpling) führen, mit einem die Oberfläche mindestens teilweise bedeckenden Überzug aus keramischem Material. Erfindungsgemäß ist dieses Bauteil dadurch gekennzeichnet, dass die Dicke des Überzugs kleiner als 50  $\mu$ m ist, insbesondere kleiner als 30  $\mu$ m besonders bevorzugt kleiner als 20  $\mu$ m ist.

Überraschend wurde gefunden, dass in dem ausgewählten Schichtdickenbereich von bis zu 50 µm zwar aufgrund der geringen Schichtdicke keine nennenswerte Wärmedämmwirkung aber dafür unerwartet eine Wirkung gegen thermisch beeinflusste Faltenbildung (Rumpling) beobachtet wurde.

Überraschenderweise hat sich erwiesen, dass bereits dünne keramische Schichten oder weniger Aufrauungen der Oberfläche wirksam und dauerhaft verhindern.

Erfindungsgemäß wird vorgeschlagen, die Aufrauung der Oberflächen durch Aufbringen einer dünnen keramischen Schicht zu verhindern. Keramiken haben bei hohen Temperaturen vielfach eine höhere Steifigkeit und eine deutlich höhere Fließ- bzw. Kriechspannung als Metalle, so dass sie die Aufrauung, d.h. die inelastische Verformung der Metalloberfläche, verhindern können. Die Aufrauung kann bereits durch sehr dünne Schichten von ca. 20 µm Dicke wirksam unterdrückt werden. Selbst unter extremen Bedingungen, wie hohen Druckspannungen im Bereich der Oberfläche, wird mit dünnen Schichten von ca. 20 µm die Aufrauung der Oberfläche verhindert. Die Wirksamkeit der dünnen keramischen Schicht bleibt für die gesamte Lebensdauer der Schicht erhalten.

Vorteilhafterweise weist die zu beschichtende metallische Oberfläche bereits eine oxidische Beschichtung auf. Dadurch kann die Haftung zum metallischen Substrat weiter verbessert werden.

Vorzugsweise beträgt die Dicke des keramischen Überzuges weniger als 30  $\mu$ m, insbesondere weniger als 25  $\mu$ m und höchst vorzugsweise weniger als 20  $\mu$ m. Die geringe Schichtdicke hat den Vorteil, dass die Aufbringung schneller und kostengünstiger erfolgen kann. Ferner können Beschichtungsverfahren eingesetzt werden, die für die Erzeugung dicker Schichten ungeeignet sind. Zudem werden Struktur und Funktion des Bauteils nur in geringem Maße verändert.

Vorzugsweise besteht die zu beschichtende Oberfläche aus einer aluminiumhaltigen metallischen Oxidationsschutzschicht. Die Oxidationsschutzschicht bewirkt das Aufwachsen einer schützenden Aluminiumoxidschicht. Diese verbessert die Haftung des keramischen Überzugs. Ihre Dicke beträgt üblicherweise 0,5 µm und wächst im Betrieb.

Der keramische Überzug besteht vorzugsweise aus einer oxidischen Keramik, beispielsweise auf der Basis von ZrO<sub>2</sub>.

Vorzugsweise beträgt die Dicke des keramischen Überzuges mindestens 5  $\mu$ m, insbesondere mindestens 10  $\mu$ m. Dadurch kann eine hohe Konformität und Kontinuität der Schicht gewährleistet werden, bei der der gewünschte Effekt gegen thermisch beeinflussten Faltenbildung (Rumpling) noch beobachtet werden kann.

Die Erfindung betrifft ferner die Herstellung des dünnen keramischen Überzugs. Diese kann mit Verfahren wie EB-PVD oder APS erfolgen. Auch andere Beschichtungsverfahren, wie CVD, Elektrophorese mit anschließendem Mikrowellensintern oder auch Tauchbeschichten mit keramischen Precursoren, können wegen der geringen Schichtdicke eingesetzt werden.

In einer weiteren Ausführungsform wird die der Erfindung zugrunde liegende Aufgabe gelöst durch die Verwendung des Überzuges des erfindungsgemäßen metallischen Bauteils als Schicht gegen thermisch beeinflusste Faltenbildung (Rumpling).

Die Erfindung eignet sich für metallische Bauteile, die hohen mechanischen Belastungen bzw. Strömungsbelastungen und hohen thermischen Belastungen ausgesetzt sind, insbesondere bei zyklisch auftretenden thermischen Belastungen.

Die Erfindung eignet sich für Rotoren und Statoren von Strömungsmaschinen, insbesondere für Gasturbinenschaufeln von Triebwerken oder von stationären Gasturbinen zur Stromerzeugung.

Im Folgenden wird ein spezielles Ausführungsbeispiel der Erfindung näher erläutert.

Auf eine Probe aus Nickelbasissuperlegieung mit einer Oxidationsschutzschicht aus NiCoCrAlY wurde in Teilbereichen der Oberfläche eine keramische ZrO<sub>2</sub> Schicht mittels EB-PVD aufgebracht. Diese keramische Schicht hatte eine Dicke von ca. 25 μm. Bei einer zyklischen Belastung zwischen 20° und 1.080°C waren an den unbeschichteten Stellen der NiCoCrAlY Schicht nach 10 Zyklen deutliche Aufrauungen festzustellen. Dagegen blieben die Bereiche, die mit einer dünnen ZrO<sub>2</sub> Schicht bedeckt waren, glatt.

Bei der Probe handelte es sich um eine zylindrische Hohlprobe. Während des thermomechanischen Versuchs wurden simultan Temperatur- und mechanische Lastzyklen aufgebracht. Durch Luftkühlung der Probeninnenwand und Aufheizung der Probenaußenwand mit einem Strahlungsofen wurde zusätzlich über der Pro-

WO 2005/033351 PCT/EP2004/010887

- 7 -

benwand ein Temperaturgradient erzeugt, der ähnlich wie in Gasturbinenschaufeln, in der Außenwand Druckspannungen parallel zur Oberfläche erzeugt.

## **PATENTANSPRÜCHE**

- 1. Metallisches Bauteil zur Verwendung unter thermischen und mechanischen Belastungen, die zur Gefahr einer thermisch beeinflussten Faltenbildung (Rumpling) führen, mit einem die Oberfläche mindestens teilweise bedeckenden Überzug aus keramischem Material, dadurch gekennzeichnet, dass die Dicke des Überzugs kleiner als 50 µm ist.
- Metallisches Bauteil nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die beschichtete metallische Oberfläche bereits eine oxidische Beschichtung aufweist.
- 3. Metallisches Bauteil nach einem der Ansprüche 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass die beschichtete Oberfläche aus einer aluminiumhaltigen metallischen Oxidationsschutzschicht besteht.
- 4. Metallisches Bauteil nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass die Dicke des keramischen Überzuges weniger als 30  $\mu$ m, insbesondere weniger als 20  $\mu$ m, beträgt.
- 5. Metallisches Bauteil nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass der keramische Überzug aus einer oxidischen Keramik besteht.
- 6. Metallisches Bauteil nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass die Dicke des keramischen Überzuges mindestens 5  $\mu$ m, insbesondere mindestens 10  $\mu$ m, beträgt.

- 7. Verfahren zur Herstellung eines metallischen Bauteils gemäß einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass man die Oberfläche mit einem dünnen keramischen Überzug einer Dichte von weniger als 50 µm versieht.
- 8. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass man den Überzug durch physikalische Elektronenstrahlaufdampfen (EB-PVD) oder Plasmaspritzen (APS) erzeugt.
- 9. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass man den Überzug durch chemisches Aufdampfen (CVD), Elektrophorese und anschließendes Mikrowellensintern oder durch Tauchbeschichten mit keramischen Precursoren und anschließendem Sintern erzeugt.
- 10. Verwendung eines keramischen Überzugs gemäß einem der Ansprüche 1 bis 6 zur Verhinderung der thermisch beeinflussten Faltenbildung (Rumpling) bei metallischen Bauteilen.